

vorsichtig, da er es mit einem Diazosalz zu thun hatte — jedwedes Drücken oder Reiben ängstlich vermieden. Wir haben auch nach dem Unglücksfall das Nitrat wiederholt mit dem Porzellanspatel auf Thon verrieben, ohne dass es explodirt wäre.

Hr. Goose erinnert sich genau, dass sein Präparat schwarze, sandartige Körner¹⁾ enthielt, welche er zwar grossentheils, aber nicht vollständig, durch Auslesen entfernt hatte und welche — wie er glaubt — aus dem zur Kühlung verwendeten Schnee herrührten. Hr. Dr. Meimberg hat in der That durch längeres Verreiben des Salzes mit sandhaltigen Schneerückständen eine Explosion hervorrufen können; merkwürdig bleibt nur, wie Hrn. Goose das Unglück bei ganz leichtem, losen Umschaukeln zustossen konnte.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auch vor dem Paranitroisodiazobenzolhydrat warnen. Auch dies ist kürzlich — ohne dass man bisher von einer derartigen Explosibilität etwas ahnte — detonirt, als es in gepulvertem und getrocknetem Zustand zum Zweck der Wägung auf ein Kartenblatt geschüttet wurde. Es erfolgte zwar nur eine Verpuffung unter dumpfem Knall, immerhin wird man gut thun, beim Arbeiten mit diesem Körper die Augen zu schützen.

Zürich, Chem.-analytisches Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

121. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins.

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Literatur enthält bekanntlich Angaben über drei rothe Isomere des Indigotins, von denen eins als ein natürlicher Begleiter des Indigos auftritt²⁾ und die beiden anderen auf künstlichem Wege dargestellt wurden. Das natürliche Product wurde von dem Einen von uns (Schunck) mit dem Namen Indirubin belegt, das von Baeyer³⁾ durch Reduction von Isatinchlorid gewonnene Product erhielt den Namen Indipurpurin, während schliesslich der bei der Wechselwirkung zwischen Isatin und Indoxyl erhaltene Körper ebenfalls als Indirubin⁴⁾ bezeichnet wurde.

¹⁾ Laut Vorschrift, welche Hr. Goose auch befolgte, wird die filtrirte alkoholische Lösung mit Aether gefällt. Er glaubt, dass er in Folge eines Versehens das Diazosalz auf einem Filter gesammelt hat, welches vorher zur Filtration von Schneerückständen benutzt worden war.

²⁾ Mem. Manchester literary philosoph. and Society 14, 210.

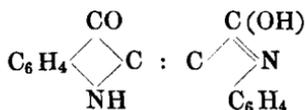
³⁾ Diese Berichte 12, 459.

⁴⁾ Diese Berichte 14, 1745.

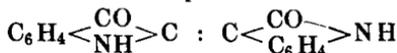
Bereits vor Jahren¹⁾ hatte der Eine von uns auf die grosse Aehnlichkeit der Reactionen des natürlichen Indirubins und des künstlichen Indipurpurins hingedeutet und beide für höchst wahrscheinlich identisch erklärt. Es lag uns daran, die Identität dieser Körper womöglich exact zu beweisen, wie auch die Beziehung derselben zu dem dritten rothen Körper, dem erwähnten künstlichen Indirubin, festzustellen und so die zur Zeit herrschende Unsicherheit über diesen Gegenstand hinwegzuräumen.

Eine nähere Untersuchung der chemischen, wie physikalischen Eigenschaften führte nun zum Schluss, dass sämmtliche 3 Körper identisch sind. Das Ergebniss soll im Nachstehenden besprochen werden und möge bereits hier die Frage nach der Constitution derselben besprochen werden.

Für das aus Indoxyl und Isatin gewonnene Product wurde von Baeyer²⁾ die Formel:

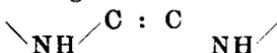


vorgeschlagen, und auch die entsprechende Bilactamformel³⁾:

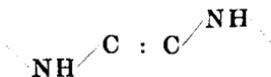


war zu discutiren.

Ausser diesen Formeln konnte schliesslich auch noch an eine sterische, der Indigotinformel entgegengesetzte gedacht werden, indem man beispielsweise dem Indigotin das Schema:



dem Indirubin aber das Schema



zu Grunde legen würde. Die Annahme, der Unterschied zwischen Indigotin und Indirubin wäre nur auf sterische Verhältnisse zurückzuführen, war in der That nicht unwahrscheinlich, besonders auch in Anbetracht des Umstandes, dass es unter gewissen Vorsichtsmaassregeln gelingt, Indirubin in Indigo umzuwandeln und andererseits eine umgekehrte Umwandlung auf Grund des Verhaltens des Indikans nicht ganz unwahrscheinlich ist⁴⁾. Allein die sterische Erklärungsweise des Unterschieds zwischen Indirubin und Indigotin ist doch unhaltbar und zwar aus folgendem Grunde. Wie O'Neill⁵⁾ zeigte,

¹⁾ Diese Berichte 12, 1220.

²⁾ l. c.

³⁾ Forrer, diese Berichte 17, 978.

⁴⁾ Mem. Manchester literary and philos. Society 14, 220.

⁵⁾ ebenda 1892.

gelingt es, Indigotin durch den Einfluss von Kaliumpermanganat und Eisessig in einen Körper umzuwandeln, den er Oxyacetoindigotin nannte und dem wir, gestützt auf gewisse Gründe, die Constitution



zuerteilen. Die obige Formel besagt, dass Indigotin, in dem Baeyer bekanntlich eine Doppelbindung zwischen den sozusagen aliphatischen beiden Kohlenstoffatomen annimmt, ähnlich wie manche ungesättigte Verbindungen, wie z. B. Maleinsäure und Fumarsäure, oder die von Fittig studirten ungesättigten Säuren, bei der Oxydation in Folge der Sprengung der doppelten Bindung zwei Hydroxylgruppen aufnimmt, welche im Bildungsmomente gleichzeitig acetylirt werden. Wäre nun Indirubin ein sterisches Isomeres des Indigotins in dem oben angedeuteten Sinne, so wäre natürlich zu erwarten, dass Indirubin bei der Behandlung mit Eisessig und Kaliumpermanganat ebenfalls den O'Neill'schen Körper liefern würde. Der Versuch zeigte jedoch, dass Indirubin unter den genannten Bedingungen tiefgreifend zersetzt wird, ohne Oxyacetoindigotin zu liefern.

Es bleiben also nur die beiden zuerst erwähnten Formeln zur Discussion übrig. Die erste von ihnen ist unwahrscheinlich, denn Indirubin löst sich nicht in Alkalien und wird durch Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von Natriumacetat nicht acetylirt. Nach der Behandlung desselben mit den genannten Reagenzien kann das Meiste unverändert zurückgewonnen werden und nur ein kleiner Theil verwandelt sich in eine braune, nicht krystallisirbare Substanz, die offenbar nur ein Verharzungsproduct des Indirubins vorstellt.

Die Identität des natürlichen Indirubins mit dem Indipurpurin und dem aus Indoxyl dargestellten Indirubin ergibt sich aus Folgendem:

Alle drei Körper stellen, aus Anilin umkrystallisirt, chokoladenbraune Nadelchen mit schwachem Metallglanz dar. In organischen Solventien lösen sich alle drei Körper mit derselben kirschrothen Farbe auf. Das natürliche Product, wie auch das aus Isatinchlorid dargestellte, lösen sich, wenn nicht absolut rein, mit violetter Farbe auf, und der bläuliche Stich verschwindet mit der Zunahme der Reinheit dieser Körper, bezw. der Abnahme an beigemengtem Indigotin.

Spectroskopisch untersucht zeigen alle drei Körper absolut das gleiche Verhalten. Sie erzeugen nämlich ein einziges Absorptionsband, welches in allen drei Fällen dieselbe Lage einnimmt und zwar in der grünen und gelben Region zu liegen kommt.

1) Diese Berichte 17, 978.

Die Lösung aller erwähnten Stoffe in conc. Schwefelsäure ist anfänglich schmutzig braunviolett, aber bereits nach einigem Stehenlassen der Lösung bekommt man eine schöner erscheinende Farbe. Beim Erhitzen endlich wird die Farbe bedeutend heller, feurig kirschroth und beim Eingiessen der Lösung in Wasser bekommt man eine Auflösung der entsprechenden Sulfosäure.

In wässrigen Alkalien ist, wie bereits erwähnt, keine von den Substanzen löslich. Setzt man zu deren alkoholischer Lösung Alkali hinzu, so wird im ersten Augenblick die Farbe nicht verändert, mit der Zeit vergeht jedoch das schöne Kirschroth, um einem Braunroth Platz zu machen. Nach und nach wird die Farbe blasser und verschwindet schliesslich vollständig. Die Körper werden also unter obigen Bedingungen oxydirt und zwar unter Bildung von Isatin, welches in Form seines Phenylhydrazons nachgewiesen wurde. Die Oxydation kann sehr beschleunigt werden, wenn man der alkoholisch-alkalischen Lösung Wasserstoffsperoxyd zusetzt. Dieser Versuch zeigt, dass dem Indirubin keineswegs die zugeschriebene Stabilität zukommt.

Als endgültig entscheidend für die Frage nach der Identität der drei rothen Isomeren des Indigotins ist hervorzuheben, dass alle drei Körper bei der Reduction das nämliche, von Forrer¹⁾ beschriebene Indileucin liefern.

Die Reduction wurde nach der von dem genannten Chemiker beschriebenen Methode ausgeführt. In jedem Falle wurden glänzende weisse Nadelchen erhalten, welche sich schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösten und bei ca. 258° schmolzen (unter Zersetzung). Die eisessigsäure Lösung derselben gab mit Ferrichlorid eine gelbgrüne Färbung. Bereits die vollkommene Uebereinstimmung der qualitativen Eigenschaften dieser Körper liess es ausser Zweifel, dass dieselben, und mithin auch ihre Muttersubstanzen, identisch sind; als endgültiger Beweis sind die unten angeführten Analysen der beiden aus Indipurpurin und natürlichem Indirubin dargestellten Leucine zu betrachten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O$.

Ber. Procente: N 11.2.

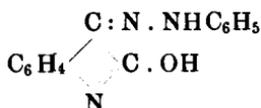
Gef. (Leucin aus Indipurpurin) » » 11.4.

» (» » Indirubin) » » 11.1.

Auf Grund dieser Untersuchung darf man den Namen Indipurpurin fallen lassen und die drei beschriebenen rothen Isomeren mit dem historisch älteren, gemeinsamen Namen »Indirubin« bezeichnen.

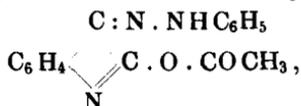
Anschliessend an obige Mittheilung mögen hier einige Derivate des Isatins beschrieben werden, die bis jetzt in der Literatur keine Erwähnung fanden.

E. Fischer zeigte bekanntlich, dass Isatin mit Leichtigkeit mit Phenylhydrazin reagirt unter Bildung eines Phenylhydrazons. Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, speciell den relativen Substitutionsort des Phenylhydrazinrestes innerhalb seiner Molekel, so wird man auf Grund der ausgiebigen Untersuchungen von Baeyer nicht fehl gehen, wenn man ihn an das sogen. β -Kohlenstoffatom verlegt. Da nun ausserdem bekannt ist, dass in dem β -Oxim des Isatins ein Lactim vorliegt¹⁾, so wird man durch einen Analogieschluss zu der Formel:



für das Phenylhydrazon des Isatins geleitet. Diese Formel steht mit sämmtlichen Reactionen dieses Körpers im Einklang. Sie erklärt z. B. auch, warum Isatinphenylhydrazon in Alkalien, wenn auch schwierig, löslich ist. Beim Kochen mit Alkalien wird die Substanz nicht angegriffen, der Isatinring wird nicht gesprengt, er wird durch den Eintritt eines Phenylhydrazinrestes in derselben Art stabil gemacht wie durch den Eintritt einer Oximidogruppe. Für die Lactimgruppierung scheint auch der Umstand zu sprechen, dass der Körper sich leicht acetyliren lässt, wobei das erhaltene Acetylderivat ausgesprochen gelb gefärbt ist.

Phenylhydrazon des Acetylisatins,



wird erhalten, indem man das Phenylhydrazon längere Zeit mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss kocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung in Alkohol gegossen, mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Extract giebt beim Verdampfen einen gelben krystallinischen Rückstand, der zur Reinigung einige Mal aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Man erhält so goldgelbe, glänzende Schüppchen, die unter dem Mikroskop als aus Nadelchen zusammengesetzt erscheinen. Sie lösen sich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Chloroform und sind unlöslich in Wasser. Schmp. bei schnellem Erhitzen 131°. Beim Behandeln mit Alkalien wird aus dem Acetylderivat das ursprüngliche Phenylhydrazon des Isatins (Schmp. 211°) leicht regenerirt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 15.00.

Gef. » » 14.94.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1706.

Beim Versuch, das Suida'sche Acetylisatin mit Phenylhydrazin zu condensiren, wurde nicht dasselbe Product erhalten, sondern ein nicht krystallisirbarer Syrup, der sehr leicht in das Phenylhydrazon des Isatins übergang. Dieser Umstand spricht ebenfalls für die oben befürwortete Constitutionsformel.

Aehnlich wie mit Phenylhydrazin reagirt Isatin auch mit *o*- und *p*-Tolyldiazin.

Das

o-Tolyldiazon des Isatins

krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen, die beim Reiben stark elektrisch werden und sich in Aether, Chloroform, und Benzol leicht lösen. Schnell erhitzt schmilzt es bei 240—241°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.90.

Mit Essigsäureanhydrid gekocht wird es in das

o-Tolyldiazon des Acetylisatins

umgewandelt. Die Darstellung desselben geschieht in derselben Weise, wie oben für das Acetylphenylhydrazon des Isatins beschrieben wurde. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, die bei 167° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwieriger in Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien wird das *o*-Tolyldiazon des Isatins regenerirt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$.

Procente: N 14.33.

Gef. » » 14.52.

Das *p*-Tolyldiazon des Isatins

unterscheidet sich wenig von dem entsprechenden Orthoderivat. Es krystallisirt in gelben Nadelchen vom Schmp. 233°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O$.

Procente: N 16.73.

Gef. » » 16.66.

Was das Chlorisatin anbelangt, so ist bis jetzt weder sein Phenylhydrazon noch sein Oxim beschrieben worden.

Phenylhydrazon des *m*-Chlorisatins.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Chlorisatin in einem Gemisch gleicher Theile von Alkohol und Wasser bei Siedehitze gelöst, mit Essigsäure und dann der nöthigen Menge Phenylhydrazins versetzt. Nach kurzem Kochen findet Abscheidung von Krystallen statt, deren Menge beim Abkühlen zunimmt. Das Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform, und besonders leicht in Aether. Schmp. bei raschem Erhitzen 271—272°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3ClO$.

Procente: N 15.47.

Gef. » » 15.21.

Das *o*-Tolylhydrazon des *m*-Chlorisatins

durch Erhitzen von Chlorisatin mit *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat in alkoholisch wässriger Lösung dargestellt, bildet orangegelbe Nadelchen die bei 273—274° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_3OCl$.

Procente: N 14.71.

Gef. » » 14.92.

Das *p*-Tolylhydrazon des *m*-Chlorisatins

in derselben Weise wie das vorhergehende dargestellt krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadelchen vom Schmp. 253°. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}N_3OCl$.

Procente: N 14.71.

Gef. » » 15.06.

β -Oxim des *m*-Chlorisatins

wird dargestellt indem man 2 g Chlorisatin, 1 g Hydroxylaminchlorhydrat und 1 g Soda in Alkohol löst und die Lösung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt. Nach und nach scheiden sich hellgelbe Nadelchen ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Das Oxim schmilzt bei 252°. Es löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe, schwieriger in Barytwasser, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Aether und Alkohol. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_8H_5ClN_2O_2$.

Procente: N 14.2.

Gef. » » 14.1.

Das Verhalten des Bromisatins zu Hydroxylamin ist durch die Arbeiten von Baeyer und seiner Schüler bereits bekannt, die Phenylhydrazinderivate waren hingegen noch nicht dargestellt.

Phenylhydrazon des Bromisatins

entsteht, indem man Bromisatin in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin kocht. Es scheidet sich ein dicker gelber Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Phenylhydrazon des *m*-Bromisatins stellt gelbe Nadelchen dar, die bei 271—272° schmelzen, sich leicht in Chloroform, Benzol und Aether lösen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_3BrO$.

Procente: N 13.27.

Gef. » » 13.08.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in das

Acetyl-Phenylhydrazon des Bromisatins

umgewandelt. Der Körper stellt hellgelbe glänzende Nadelchen vor, die schnell erhitzt bei 224° schmelzen, sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol lösen. Durch Alkalien werden sie verseift unter Bildung des Bromisatinphenylhydrazons vom Schmelzpunkt 271° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}BrN_3O_2$.

Procente: N 11.73.

Gef. » » 11.95.

Zu den am wenigsten untersuchten Derivaten des Isatins gehört das Nitroisatin. Wir haben sein Verhalten zu Essigsäureanhydrid und zu Phenylhydrazin und seinen Homologen näher untersucht.

Acetyl-pseudo-Nitroisatin

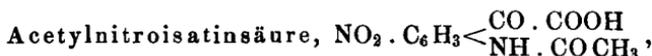
entsteht, wenn man das nach Baeyer's Vorschrift dargestellte Nitroisatin ca. 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylierungsproduct in gelben Nadeln ab. Dieselben werden abfiltrirt, mit Eisessig gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

Das Acetyl-pseudo-Nitroisatin stellt hellgelbe, einige Millimeter lange Nadelchen dar, die bei $193-194^{\circ}$ schmelzen, unlöslich in Wasser sind und sich schwierig in kalten organischen Solventien lösen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_2O_5$.

Procente: N 11.96.

Gef. » » 11.78.



entsteht, indem man das eben beschriebene Acetylnitroisatin in kalten wässrigen Alkalien löst und die Lösung mit Essigsäure ansäuert. Die klare Lösung wird mit Aether extrahirt; beim Verdampfen des letzteren erhält man einen krystallinischen Rückstand, der die rohe Acetylnitroisatinsäure repräsentirt. Um sie zu reinigen wird einige Mal aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Man bekommt so hellgelbe Nadelchen, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Die Acetylnitroisatinsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol und Wasser, schwer in Benzol. Beim Kochen mit Säuren wird Nitroisatin regenerirt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_2O_6$.

Procente: N 11.11.

Gef. » » 10.96.

Phenylhydrazin des Nitroisatins.

Die wässrig-alkoholische Lösung des Nitroisatins wird bei Siedehitze mit Essigsäure und dann mit Phenylhydrazin versetzt. Sofort

bildet sich ein gelber Niederschlag, der aus viel Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält ein dunkelgelbes, krystallinisches Pulver, welches bei 284° schmilzt und in Benzol, Chloroform, Aether, Alkohol und Eisessig schwer löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_3$.

Procente: N 19.85.

Gef. > > 20.01.

Das *o*-Tolylhydrazon, sowie das *p*-Tolylhydrazon des Nitroisatins unterscheiden sich wenig von dem Phenylhydrazon. Beide können in orangegelben Kryställchen erhalten werden, die ebenfalls bei ziemlich hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen, ersteres nämlich über 290° , letzteres bei 274 — 275° .

Es sei uns zum Schluss gestattet, der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die freundliche Ueberlassung von künstlichem Indirubin bestens zu danken.

Kersal, Manchester.

122. W. A. Noyes: Ueber die Camphersäure.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In der letzten Abhandlung ¹⁾, die ich über diesen Gegenstand geschrieben habe, war gezeigt, dass die Campheraminsäure von Claisen und Manasse ²⁾ mit der aus Camphersäureanhydrid und Ammoniak gebildeten α -Campheraminsäure identisch ist. Es wurde auch bewiesen, dass die β -Campheraminsäure in die dihydroaminocampholytische Säure und diese in die campholytische Säure von Walker ³⁾ übergeführt werden kann. Auf dieselbe Weise wurde aus der α -Campheraminsäure Aminolauronsäure ⁴⁾ gebildet und aus dieser durch salpetrige Säure eine Säure, welche jetzt Isolauronsäure genannt werden sollte. Durch diese Verhältnisse wird festgestellt, dass das Carboxyl der campholytischen Säure dem Methylen des Camphers und das Carboxyl der Lauronsäure dem Carboxyl des Camphers entspricht.

Ich habe jetzt erkannt, dass aus der dihydroaminocampholytischen Säure und salpetriger Säure eine Hydroxysäure gebildet wird. Diese Säure wird dihydrohydroxycampholytische Säure genannt.

¹⁾ Americ. chem. Journ. 16, 500.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 71.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 63, 498 (1893).

⁴⁾ Diese Säure war selbstständig von Hoogewerf und van Dorp gefunden.